



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 951 897 A2

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
**27.10.1999 Bulletin 1999/43**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **A61K 7/02, A61K 7/48**

(21) Numéro de dépôt: **99400904.1**

(22) Date de dépôt: **14.04.1999**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**

Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorité: **21.04.1998 FR 9804950**

(71) Demandeur: **L'OREAL  
75008 Paris (FR)**

(72) Inventeur: **Mondet, Jean  
93600 Aulnay-sous-Bois (FR)**

(74) Mandataire: **Casalonga, Axel  
BUREAU D.A. CASALONGA - JOSSE  
Morassistrasse 8  
80469 München (DE)**

### (54) **Composition à application topique contenant un copolymère d'oléfines à cristallisation contrôlée**

(57) La composition d'application topique comprend une phase grasse liquide et une quantité efficace d'un copolymère d'oléfines cristallin ayant un taux de cristal-

linité inférieur ou égal à 50%.

Application aux produits coulés en stick ou coupelle.

EP 0 951 897 A2

## Description

**[0001]** La présente invention a trait à une composition contenant au moins un copolymère d'oléfines soluble ou dispersable dans une phase grasse, destinée en particulier aux domaines cosmétique, dermatologique, pharmaceutique et hygiénique. Plus spécialement, l'invention se rapporte à une composition pour le soin et/ou le maquillage de la peau aussi bien du visage que du corps humain, des muqueuses comme les lèvres et l'intérieur des paupières inférieures, ou encore des phanères comme les cils, les sourcils, les ongles et les cheveux.

**[0002]** Cette composition peut se présenter notamment sous forme de produit coulé en stick ou en coupeille comme les rouges ou baumes à lèvres, les fonds de teint coulés, les produits anti-cernes, les fards à paupières ou à joues, sous forme de pâte ou de crème plus ou moins fluide comme les fonds de teint ou rouges à lèvres fluides, les eyes-liners, le maquillage du corps, les compositions de protection solaire ou de coloration de la peau, les mascaras, ou de poudres libres ou compactées.

**[0003]** Les produits de maquillage ou de soin de la peau ou des lèvres des êtres humains comme les fonds de teint ou les rouges à lèvres, contiennent généralement des phases grasses telles que des cires et des huiles, des pigments et/ou charges et, éventuellement des additifs comme des actifs cosmétiques ou dermatologiques. Elles peuvent aussi contenir des produits dits "pâteux", de consistance souple, permettant d'obtenir des pâtes, colorées ou non, à appliquer au pinceau.

**[0004]** L'emploi de cires présente certains inconvénients. En particulier, le taux de cristallinité de ces cires est difficilement contrôlable et les cristallites présents sont de grandes dimensions. Par suite, l'emploi de telles cires dans les compositions à application sur les matières kératiniques comme la peau, les lèvres et les phanères, en particulier cosmétiques, résulte en une matification des compositions et par suite du film appliqué.

**[0005]** Pour remédier à ce problème, on a proposé l'emploi de polyoléfines classiques à la place des cires. Mais là encore, le taux de cristallinité est trop élevé et difficilement contrôlable. En outre, la taille et la morphologie des cristallites, majoritairement de type sphérolite, nuisent à l'obtention de compositions ayant les propriétés cosmétiques souhaitées, en particulier de brillance.

**[0006]** La Société SHISEIDO a envisagé dans sa demande de brevet JPA-65809 des compositions de rouge à lèvres contenant une résine siloxysilicate (à réseau tridimensionnel), une huile de silicone volatile à chaîne silicone cyclique et des charges pulvérulentes. De même, la Société NOEVIER a décrit dans le document JP-A-62-61911 des compositions de rouge à lèvres, d'eye-liner, de fonds de teint comportant une ou plusieurs cires hydrocarbonées. Également, la Société REVOLN a décrit dans le document WO-A-97/17362 des composi-

tions cosmétiques semi-mat, comprenant un solvant volatile et un émulsifiant polymère d'organosiloxane comportant au moins un radical ou une partie hydrophile et au moins un radical ou une partie lipophile.

**[0007]** Ces compositions ont l'inconvénient de laisser sur les lèvres, après évaporation des huiles de silicone, un film qui devient inconfortable au cours du temps (sensation de dessèchement et de tiraillement), écartant un certain nombre de femmes de ce type de rouge à lèvres.

**[0008]** La Société PROCTER & GAMBLE a envisagé dans sa demande de brevet WO-A-96/36323 des compositions de mascara de type émulsion eau-dans-huile présentant une bonne tenue et résistante à l'eau. Ces compositions contiennent, entre autre, un polymère insoluble dans l'eau, appelé généralement un latex, associé à un tensio-actif du type alkyle ou alcoxydiméthicone copolyol, des huiles hydrocarbonées, des pigments et charges, ainsi que des cires.

**[0009]** Dans le document WO-A-96/10642, la Société REVOLN a décrit une composition cosmétique brillante, comprenant un polymère qui est un adhésif à température ambiante, un solvant volatile, une huile non volatile et une matière sèche particulaire. Les polymères adhésifs sont choisis parmi les polymères à squelette vinylique, méthacrylique ou acrylique et groupes pendants siloxane et fluorés, les polymères à squelette vinylique, méthacrylique ou acrylique et groupes pendants siloxanes, ainsi que les copolymères séquencés ou greffés vinyl-silicone.

**[0010]** En outre, les documents EP-A-497144 et FR-A-2 357 244 décrivent des compositions contenant un copolymère bloc styrèneéthylène-propylène associé à des cires, des huiles légères ou volatiles et des pigments. Ces compositions présentent l'inconvénient d'être peu confortables, d'avoir des propriétés cosmétiques quelconques et d'être difficilement formulables.

**[0011]** Il subsiste donc le besoin d'une composition ne présentant pas les inconvénients ci-dessus, et ayant un aspect plus ou moins brillant, adapté au désir de la consommatrice, ne désséchant pas au cours du temps la peau ou les lèvres sur lesquelles elle est appliquée et n'établissant pas d'inconfort.

**[0012]** La demanderesse a constaté, de façon tout à fait surprenante, que l'utilisation d'au moins un copolymère d'oléfines à cristallisation contrôlée et modérée, soluble ou dispersable dans une phase grasse, dans une composition cosmétique, dermatologique, pharmaceutique ou hygiénique et de façon plus générale physiologiquement acceptable, pouvait permettre d'obtenir un film de bonne tenue résistant à l'eau, tout en étant très agréable à l'application et à porter tout au long de la journée. Le film est notamment souple et flexible.

**[0013]** Les copolymères à cristallisation contrôlée et modérée, selon l'invention, présentent une taille et une morphologie spécifiques des cristallites. Ils comportent peu ou pas de cristallites de type sphérolite de grandes dimensions, mais au contraire principalement des cristallites de type lamellaire ou micelle frangée de petites

dimensions. De préférence, les cristallites ont une dimension de 1 µm ou moins, mieux inférieure à 500 nm. [0014] La présente invention a donc pour objet une composition à application sur les matières kératiniques, comprenant une phase grasse liquide, caractérisée par le fait qu'elle comprend une quantité efficace et en particulier au moins 2% en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins un copolymère d'oléfines cristallin ayant un taux de cristallinité au plus égal à 50%, soluble ou dispersable dans la phase grasse liquide.

[0015] Cette composition est en particulier une composition cosmétique, dermatologique, hygiénique ou pharmaceutique. Elle contient donc des ingrédients compatibles avec la peau, les muqueuses et les phanères et plus spécialement les fibres kératiniques.

[0016] De préférence, cette composition contient en outre au moins une matière colorante.

[0017] Elle a également pour objet une composition se présentant sous forme d'un produit coulé et comprenant au moins une phase grasse liquide cosmétique, dermatologique, hygiénique ou pharmaceutique, et éventuellement au moins une cire solide à température ambiante, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en outre, une quantité efficace et mieux au moins 2% en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins un copolymère d'oléfines cristallin ayant un taux de cristallinité au plus égal à 50%, soluble ou dispersable dans la phase grasse liquide.

[0018] Comme précédemment, cette composition peut en outre contenir des ingrédients compatibles avec la peau, les muqueuses et les phanères et plus spécialement les fibres kératiniques, et en particulier au moins une matière colorante.

[0019] Le copolymère d'oléfines est présent en quantité efficace ou suffisante pour obtenir notamment un film de bonne tenue et/ou brillant et/ou résistant à l'eau.

[0020] Le ou les copolymères d'oléfines cristallins utilisés dans les compositions de la présente demande peuvent être tous copolymères d'oléfines, à savoir un copolymère comportant uniquement des motifs oléfiniques, ayant un caractère cristallin contrôlé et modéré, c'est-à-dire un taux de cristallinité au plus égal à 50%, de préférence compris entre 5 et 40%, et mieux compris entre 10 et 35%, bornes comprises.

[0021] Ces copolymères sont généralement des élastomères ou des plastomères et peuvent être synthétisés par tout procédé connu, en particulier par voie radiculaire, par catalyse Ziegler-Natta ou par catalyse métallocène, de préférence par catalyse métallocène.

[0022] Les copolymères selon l'invention sont des solides (cires ou pâtes) à la température ambiante (25°C).

[0023] La copolymérisation peut être effectuée en masse, en solution ou en dispersion.

[0024] La cristallinité des copolymères de l'invention leur confère des propriétés épaisseuses des huiles pouvant aller jusqu'à l'obtention d'un stick, des propriétés de transparence, un dépôt de film sur la peau ou les

lèvres de façon aisée.

[0025] Les copolymères d'oléfines cristallins convenant dans la présente invention ont un point de fusion inférieur à 150°C, de préférence inférieur ou égal à 110°C.

[0026] Les copolymères d'oléfines cristallins selon l'invention ont de préférence une masse molaire moyenne en poids  $\bar{M}_w \geq 30\,000$  (de préférence encore  $\bar{M}_w \geq 40\,000$ ) et un indice de polymolécularité  $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \leq 3,5$  (de préférence encore  $\leq 2,5$ ),  $\bar{M}_n$  étant la masse molaire moyenne en nombre.

[0027] Le taux de cristallinité des copolymères est déterminé comme cela est bien connu par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ou par diffraction des rayons-X pour les faibles taux de cristallinité.

[0028] Les copolymères d'oléfines préférés selon l'invention sont les copolymères d'oléfines obtenus par catalyse métallocène.

[0029] La catalyse métallocène permet un contrôle des propriétés du copolymère en ce qui concerne sa cristallinité, la longueur des chaînes polymères et l'homogénéité de la répartition des motifs dans les chaînes polymériques. Cette catalyse permet l'obtention de chaînes polymériques de même composition et à peu près de même longueur.

[0030] En effet, cette voie de synthèse permet un très bon contrôle des poids moléculaires des copolymères et conduit à une faible polydispersité (Indice de polymolécularité  $\leq 2$ ). Elle permet un très bon contrôle de l'incorporation du comonomère dans les chaînes de polymères qui sont de composition chimique très voisine. De ce fait, on obtient un très bon contrôle de la cristallinité, c'est-à-dire du taux de cristallinité, de sa reproductibilité, et de la nature et dimension des cristallites formées.

[0031] Pour plus de détails quant aux avantages de cette synthèse par catalyse métallocène, on pourra se reporter aux articles "Emerging Technologies In Polymer Science and Engineering" (Technologies émergentes dans la Science et l'Ingenierie des Polymères) M.P. ZAMORA et al. - Plastics Engineering/May 97, pages 75 à 79 et "Classification of Homogeneous Ethylene-Octene Copolymers Based on Comonomer Content" (Classification des Copolymères Ethylène-Octène homogènes basée sur la teneur en Comonomère) S. BENSASON et al. - Journal of Polymer Science - Part B : Polymer Physics - Vol. 34, 130-135 (1996).

[0032] Dans les copolymères d'oléfines convenant dans la présente invention, la structure cristalline varie en fonction du taux de comonomère amorphe dans le copolymère.

[0033] Ainsi, dans le cas des copolymères éthylène/octène, comme le décrit l'article de S. BENSASON mentionné, lorsque la teneur en octène croît, on passe :

- 55 - pour une teneur en octène  $\leq 2,5\%$  en mole à des structures cristallines bien marquées avec présence de sphérolites, structures de type lamellaire ap-

pelées Type IV et les copolymères présentent alors des taux de cristallinité supérieurs à 50%;

- pour des teneurs en octène de l'ordre de 3% en mole à des structures encore fortement cristallines, lamellaires, mais avec des sphérolites plus petites (structure de type III), et les copolymères ont un taux de cristallinité de 38 à 50%;
- puis, pour des teneurs en octène de 5 à 6% en mole à des structures moins cristallines avec très peu de sphérolites et un mélange de structures en lamelles avec des "micelles frangées" (structure de type II) et les copolymères ont un taux de cristallinité de 28 à 38%;
- et, enfin, pour des teneurs en octène de 8 à 14% en mole à des structures encore plus faiblement cristallines ne comportant plus de sphérolites ni de lamelles, mais uniquement des "micelles frangées" (structure de type I), et les copolymères ont un taux de cristallinité de 10 à 28%.

**[0034]** Les copolymères recommandés pour la présente invention sont ceux ayant les structures de types I et II.

**[0035]** Les copolymères à structure de type IV, trop cristallins, ne conviennent pas pour la présente invention.

**[0036]** Le copolymère peut être choisi par l'homme du métier en fonction de ses propriétés et selon l'application ultérieure souhaitée pour la composition.

**[0037]** Ainsi, le polymère peut être filmifiable ou non.

**[0038]** L'invention a également pour objet une composition telle que définie ci-dessus, comprenant une phase grasse liquide volatile et comprenant au moins un actif choisi parmi les actifs cosmétiques, dermatologiques, hygiéniques ou pharmaceutiques.

**[0039]** Par "phase grasse volatile", on entend tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer de la peau ou des lèvres, en moins d'une heure.

**[0040]** La phase grasse volatile comporte notamment des huiles ou solvants ayant une pression de vapeur, à température ambiante (20-25°C) et pression atmosphérique, non nulle, allant de  $10^{-3}$  à 300 mm de Hg. Par huile, on entend tout corps liquide non aqueux à température ambiante et pression atmosphérique.

**[0041]** Un autre objet de l'invention est l'utilisation dans ou pour la fabrication d'une composition sous forme de produit coulé et comprenant au moins une phase grasse liquide cosmétique, dermatologique, hygiénique ou pharmaceutique et au moins une cire, notamment solide à température ambiante, d'un copolymère d'oléfines cristallin ayant un taux de cristallinité au plus égal à 50%, soluble ou dispersable dans ladite phase grasse liquide, présent en une quantité efficace et notamment à au moins 2% en poids, par rapport au poids total de la composition, pour obtenir un film de bonne tenue et/ou brillant et/ou résistant à l'eau déposé sur les muqueuses comme les lèvres et/ou sur la peau.

**[0042]** Un autre objet de l'invention est l'utilisation

dans ou pour la fabrication d'une composition à application sur les matières kératiniques, comprenant une phase grasse liquide et au moins un ingrédient choisi parmi les actifs cosmétiques, dermatologiques, hygiéniques et pharmaceutiques, les matières colorantes et leurs mélanges, d'au moins un copolymère d'oléfines cristallin ayant un taux de cristallinité au plus égal à 50%, soluble ou dispersable dans ladite phase grasse liquide, présent notamment en une quantité efficace, et en particulier en une quantité d'au moins 2% en poids, par rapport au poids total de la composition, pour obtenir un film de bonne tenue et/ou brillant et/ou résistant à l'eau déposé sur la peau et/ou les muqueuses comme les lèvres.

**[0043]** L'invention a encore pour objet un procédé de soin cosmétique ou de maquillage des lèvres ou de la peau, consistant à appliquer sur respectivement les lèvres ou la peau une composition cosmétique telle que définie précédemment.

**[0044]** Le copolymère peut être solubilisé dans la phase grasse de la composition par chauffage au dessus de son point de fusion.

**[0045]** De façon avantageuse, le copolymère se présente sous forme de particules dispersées et stabilisées en surface par au moins un stabilisant.

**[0046]** Un avantage de l'utilisation d'une dispersion de particules dans une composition de l'invention est que les particules restent à l'état de particules élémentaires, sans former d'agglomérats, dans la phase grasse, ce qui ne serait pas le cas avec des particules minérales de taille nanométrique. Un autre avantage de la dispersion de copolymère est la possibilité d'obtenir des compositions très fluides (de l'ordre de 130 centipoises), même en présence d'un taux élevé de copolymère.

**[0047]** On a de plus constaté que les compositions selon l'invention présentent des qualités d'étalement et d'adhésion sur la peau, les semi-muqueuses ou les muqueuses, particulièrement intéressantes, ainsi qu'un toucher onctueux et agréable. Ces compositions ont, en outre, l'avantage de se démaquiller facilement, notamment avec un lait démaquillant classique.

**[0048]** Une première classe de copolymères d'oléfines cristallins, utilisables dans les compositions selon l'invention, comprend les copolymères d' $\alpha$ -oléfine, en particulier d' $\alpha$ -oléfine en  $C_2-C_{16}$  et mieux en  $C_2-C_{12}$ . Ces copolymères ont en général une densité (d) à température ambiante (20-25°C) telle que  $0,86 \leq d \leq 0,91$  et, de préférence  $0,86 \leq d \leq 0,905$ . De préférence, ces copolymères sont des bi- ou terpolymères et tout particulièrement des bipolymères.

**[0049]** Parmi les bipolymères recommandés pour les compositions de l'invention, on peut citer les bipolymères d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine en  $C_4-C_{16}$ , de préférence en  $C_4-C_{12}$  et les bipolymères de propylène et d' $\alpha$ -oléfine en  $C_4-C_{16}$ , de préférence en  $C_4-C_{12}$ . De préférence encore, l' $\alpha$ -oléfine est choisie parmi le butène-1, le pentène-1, l'hexène-1, l'heptène-1, l'octène-1, le nonène-1,

le décène-1, l'undécène-1, le dodécène-1, le 3,5,5-triméthylhexène-1, le 3-méthylpentène-1, et le 4-méthylpentène-1.

[0050] Parmi ces monomères, le butène-1 et l'octène-1 sont particulièrement préférés.

[0051] Le taux d' $\alpha$ -oléfine dans le bipolymère est généralement compris entre 2 et 40% en mole, de préférence 3 à 30% en mole, et mieux 4 à 20% en mole.

[0052] Les bipolymères éthylène-octène recommandés sont les plastomères ayant une teneur en octène comprise entre 5,2% et 6,2% en mole, un taux de cristallinité compris entre 28 et 38% et les élastomères ayant une teneur en octène entre 8 et 14% en mole et un taux de cristallinité compris entre 10 et 28%.

[0053] Ces bipolymères sont synthétisés par catalyse métallocène.

[0054] De tels bipolymères sont commercialisés par la Société DOW CHEMICAL sous les dénominations commerciales AFFINITY® (plastomères) et ENGAGE® (élastomères).

[0055] Des bipolymères éthylène-butène sont commercialisés par la Société EXXON sous l'appellation commerciale EXACT RESINS®.

[0056] Parmi les terpolymères, on peut citer les terpolymères d'éthylène, de propylène et d' $\alpha$ -oléfine en C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>, de préférence C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>.

[0057] Dans ces terpolymères, les teneurs en  $\alpha$ -oléfine en C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> sont comme indiquées précédemment et les  $\alpha$ -oléfines préférées sont le butène, l'hexène et l'octène.

[0058] Parmi les copolymères d' $\alpha$ -oléfines convenant dans la présente invention, on peut également citer les copolymères décrits dans le document EP-81787.

[0059] Une seconde classe de copolymères d' $\alpha$ -oléfines convenant pour les compositions selon l'invention, comprend les copolymères d'éthylène et/ou de propylène et d'une cyclooléfine, en particulier les bipolymères.

[0060] Généralement, la teneur en cyclooléfine des copolymères est inférieure à 20% en mole.

[0061] Parmi les cyclooléfines utilisables, on peut citer le cyclobutène, le cyclohexène, le cyclooctadiène, le norbornène, le diméthano-octahydronaphthalène (DMON), l'éthylidène norbornène, le vinyl norbornène et le 4-vinylcyclohexène.

[0062] Les copolymères recommandés de cette classe sont les copolymères d'éthylène et de norbornène. La teneur en norbornène de ces copolymères est généralement inférieure à 18% en mole pour présenter le caractère cristallin requis et ces copolymères sont synthétisés par catalyse métallocène.

[0063] Des copolymères éthylène/norbornène appropriés sont commercialisés par les Sociétés MITSUI PETROCHEMICAL ou MITSUI-SEKKA sous la dénomination commerciale APEL® et par la Société HOECHST-CELANESE sous la dénomination commerciale TOPAS®.

[0064] D'autres copolymères d'éthylène/cyclooléfine

recommandés sont les bipolymères éthylène/cyclobutène et éthylène/cyclohexène à faible teneur en cyclooléfine, généralement inférieure à 20% en mole.

[0065] Une troisième classe de copolymères d' $\alpha$ -oléfines appropriés est constituée par les copolymères d' $\alpha$ -oléfines de tacticité contrôlée, c'est-à-dire des copolymères comportant des motifs de tacticité différente.

[0066] Parmi ces copolymères de tacticité contrôlée, on peut citer les copolymères propylène isotactique/propylène atactique et propylène syndiotactique/propylène atactique.

[0067] Les motifs ou séquences iso- ou syndiotactiques confèrent au copolymère le caractère cristallin, cependant que les motifs ou séquences atactiques amorphes empêchent une trop forte cristallinité du copolymère et règlent le taux de cristallinité ainsi que la morphologie et la taille des cristallites.

[0068] La teneur en motifs iso- ou syndiotactiques, motifs conférant le caractère cristallin au copolymère, est donc déterminée pour obtenir le pourcentage de cristallinité voulu ( $\leq 50\%$ ) dans le copolymère.

[0069] La teneur en motifs tactiques est généralement comprise entre 10 et 80% en mole. Toutefois, de préférence, la teneur en motifs tactiques est inférieure à 30% en mole.

[0070] Ces copolymères sont synthétisés par catalyse métallocène.

[0071] Une quatrième classe de copolymères d' $\alpha$ -oléfines convenant pour la présente invention, est constituée par les copolymères de monooléfines et de monomères à liaison(s) éthylénique(s), différents des monooléfines, tels que les diènes, par exemple les bipolymères éthylène/butadiène, propylène/butadiène, éthylène/isoprène et propylène/isoprène, et les terpolymères éthylène/propylène/diène, obtenus également par synthèse métallocène.

[0072] La proportion de motifs monomères à liaison(s) éthylénique(s) tels que les diènes dans le copolymère à cristallisation contrôlée est généralement comprise entre 3 et 20% en mole.

[0073] Pour améliorer le réglage de la cristallinité du copolymère, on peut éventuellement ajouter à la composition selon l'invention des additifs gênant la cristallisation et favorisant la formation de petits cristaux. Ces additifs, bien qu'utilisés en faible proportion, constituent des "sites" de germination nombreux et petits répartis uniformément dans la masse. Ces additifs sont typiquement des cristaux d'une substance organique ou minérale.

[0074] Dans le cas d'un additif organique devant cristalliser, celui-ci doit avoir un point de fusion supérieur à la zone de fusion du copolymère et former, de préférence, de petits cristaux.

[0075] A une température supérieure à son point de fusion, cette substance est de préférence soluble dans le mélange de la phase grasse liquide et de polymère fondu. Ainsi, lors du refroidissement, l'additif initialement dissous, recristallise sous forme de petits cristaux

nombreux et bien diffusés dans le mélange, puis le polymère recristallise en donnant des domaines cristallins petits du fait de la présence des cristaux d'additifs. Cette technique de recristallisation des polymères est classique.

[0076] On peut également ajuster le taux de cristallisation, la taille et la morphologie des copolymères d'oléfines selon l'invention en mélangeant un premier copolymère d'oléfines selon l'invention avec un second polymère ou copolymère cristallin, compatible en partie avec le premier copolymère d'oléfines. Le second polymère ou copolymère peut être un copolymère d'oléfines selon l'invention, mais de taux de cristallinité différent de celui du premier copolymère, y compris un taux de cristallinité plus élevé que le taux de cristallinité des copolymères d'oléfines selon l'invention.

[0077] Le deuxième polymère cristallisables peut aussi être un polymère de nature différente, par exemple un copolymère d'éthylène/acétate de vinyle obtenu par copolymérisation radicalaire ou même un polyéthylène cristallisables tel que ceux habituellement utilisés dans le domaine cosmétique.

[0078] Pour plus de détails quant à cette méthode d'ajustement du taux de cristallinité, on se référera aux articles intitulés "Elastomeric blends of homogeneous ethylene-octene copolymers (Mélanges élastomériques de copolymères homogènes éthylène-octène)" S. Bensason et al., Polymer, Volume 38, N° 15, 1997, pages 3913-19, et "Blends of homogeneous ethylene-octene copolymers (Mélanges de copolymères homogènes éthylène-octène)" S. Bensason et al., Polymer, Volume 38, N° 14, 1997, pages 3513-20.

[0079] La phase grasse liquide dans laquelle est dispersé le copolymère, peut être constituée de toute huile cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, et de façon générale physiologiquement acceptable, notamment choisie parmi les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, carbonées, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange dans la mesure où elles forment un mélange homogène et stable et où elles sont compatibles avec l'utilisation envisagée.

[0080] Par "phase grasse liquide", on entend tout milieu non aqueux liquide à température ambiante, 20-25°C et pression atmosphérique.

[0081] On peut ainsi citer les huiles hydrocarbonées telles que l'huile de paraffine ou de vaseline, l'huile de vison, de tortue, de soja, le perhydroqualène, l'huile d'amande douce, de calophyllum, de palme, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, de parléam, d'arara, de colza, de tournesol, de coton, d'abricot, de ricin, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales; des esters d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique; les esters gras, tels que le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononate d'isononyl, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-dé-

cyle, le myristate ou le lactate de 2-octyl-dodécyle, le succinate de 2diéthyl-hexyle, le malate de disostéaryle, le triisostéarate de glycérine ou de diglycérine; les acides gras supérieurs à au moins 12 atomes de carbone

5 tels que l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide bénénique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ou l'acide isostéarique; les alcools gras supérieurs à au moins 12 atomes de carbone tels que l'alcool stéarylique ou l'alcool oléique, l'alcool linoléique ou linolénique, l'alcool isostéarique ou l'octyl dodécanol; les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS), éventuellement phénylées telles que les phényltriméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphénylsiloxanes, les diphenylmethyldimethylsiloxanes, les diphenyltriméthicones, les phényldiméthicones, les polyméthylphénylsiloxanes, ou éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, thiol et/ou amine; les polysiloxanes modifiés par des acides gras, des alcools gras ou des polyoxyalkylènes, les silicones fluorées, les huiles perfluorées.

[0082] Parmi les huiles siliconées préférées, on peut citer les polydiméthylsiloxanes, les polyméthylphénylsiloxanes, les silicones comportant des séquences ou des greffons polyoxyalkylènes, en particulier polyoxyéthylène ou copoly(oxyéthylène-oxypropylène) telles que les diméthiconecopolyols, les silicones portant à la fois des groupes hydrophobes hydrocarbonés (par exemple des groupes alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>) et des séquences ou greffons polyoxyéthylénés ou copoly(oxyéthylénés/oxypropylénés) telles que les alkylidiméthiconecopolyols, les silicones portant des groupes fluorés ou perfluorés telles que les polydiméthyl siloxanes perfluoroalkylés et les polyméthylphénylsiloxanes perfluoroalkylés.

[0083] Avantageusement, on peut utiliser une ou plusieurs huiles volatiles à température ambiante. Après évaporation de ces huiles, on obtient un dépôt filmogène souple. Ces huiles volatiles facilitent, en outre, l'application de la composition sur la peau, les muqueuses, les phanères.

[0084] Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles silicones comportant éventuellement des groupements alkyle ou alcoxy en bout de chaîne siliconée ou pendante.

[0085] Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer les silicones linéaires ou cycliques ayant de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone ainsi que les isoparaffines en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> et les huiles fluorées ou perfluorées volatiles. Ces huiles volatiles représentent notamment de 30 à 97,99% du poids total de la composition, et mieux de 30 à 75%.

[0086] Comme huile volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthylcyclotéras-

loxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, l'hexadéca-méthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyloctyltrisiloxane ou les isoparaffines en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> telles que les 'ISOPARs', les PERMETHYLs et notamment l'isododécane ou l'isohexadécane.

[0087] Dans un mode particulier de réalisation de l'invention, on choisit la phase grasse liquide dans le groupe comprenant :

- les composés liquides non aqueux ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur à 17 (MP<sub>a</sub>)<sup>1/2</sup>,
- ou les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur ou égal à 20 (MP<sub>a</sub>)<sup>1/2</sup>,
- ou leurs mélanges.

[0088] Le paramètre de solubilité global  $\delta$  selon l'espace de solubilité de HANSEN est défini dans l'article "Solubility parameter values" de Eric A. Grulke, de l'ouvrage "Polymer Handbook", 3ème édition, Chapitre VII, pages 519-559, par la relation :

$$\delta = (d_p^2 + d_p^2 + d_H^2)^{1/2}$$

dans laquelle :

- $d_p$  caractérise les forces de dispersion de LONDON issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires,
- $d_p$  caractérise les forces d'interactions de DEBYE entre dipôles permanents,
- $d_H$  caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc.). La définition des solvants dans l'espace de solubilité tridimensionnel selon HANSEN, est décrite dans l'article de C.M. HANSEN : "The three dimensional solubility parameters", J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

[0089] Parmi les phases grasses liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur ou égal à 17 (MP<sub>a</sub>)<sup>1/2</sup>, on peut citer des huiles végétales formées par des esters d'acides gras et de polyols, en particulier les triglycérides, telles que l'huile de tournesol, de sésame ou de colza, ou les esters dérivés d'acides ou d'alcools à longue chaîne (c'est-à-dire ayant de 6 à 20 atomes de carbone), notamment les esters de formule RCOOR', dans laquelle R représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 19 atomes de carbone, et R' représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 3 à 20 atomes de carbone, tels que les palmitates, les adipates et les benzoates, notamment l'adipate de diisopropyle.

[0090] On peut également citer les hydrocarbures et notamment des huiles de paraffine, de vaseline, ou le polyisobutylène hydrogéné, l'isododécane, ou encore

les 'ISOPARs', isoparaffines volatiles.

[0091] On peut encore citer les huiles de silicone telles que les polydiméthylsiloxanes et les polyméthylphénylesiloxanes, éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, thiol et/ou amine, et les huiles siliconées volatiles, notamment cycliques.

[0092] On peut également citer les solvants, seuls ou en mélange, choisis parmi :

- (i) les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant plus de 6 atomes de carbone,
- (ii) les éthers ayant plus de 6 atomes de carbone,
- (iii) les cétones ayant plus de 6 atomes de carbone.

[0093] Par monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur ou égal à 20 (MP<sub>a</sub>)<sup>1/2</sup>, on entend les alcools gras

20 aliphatiques ayant au moins 6 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupement de substitution.

[0094] Comme monoalcools selon l'invention, on peut citer l'alcool oléique, le décanol, de dodécanol, l'octadécanol et l'alcool linoléique.

[0095] Comme milieu non aqueux, on peut aussi utiliser ceux décrits dans le document FR-A-2 710 646 de L.V.M.H.

[0096] Le choix du milieu non aqueux est effectué par l'homme du métier en fonction de la nature des monomères constituant le copolymère.

[0097] De plus, la phase grasse liquide dans laquelle est dissous ou dispersé le copolymère peut représenter de 30% à 97,99% du poids total de la composition, et de préférence de 30 à 75%.

[0098] La composition peut comprendre une matière colorante contenant un ou plusieurs composés pulvérulents et/ou un ou plusieurs colorants liposolubles, par exemple à raison de 0,01 à 70% du poids total de la composition.

40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355

se grasse, par rapport au poids total de la composition. En dessous de 30%, on obtient une texture granuleuse et pulvérulente. Ceci est peu souhaitable lorsque l'on cherche à obtenir un aspect crémeux, gélifié ou en stick, homogène non granuleux.

**[0102]** Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

**[0103]** Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert d'oxyde de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

**[0104]** Les charges peuvent être minérales ou organiques, lamellaires ou sphériques. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de Nylon (Orgasol de chez Atochem), de poly-β-alamine et de polyéthylène, le Téflon, la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrate de bore, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène, les microsphères creuses telles l'Expancel (Nobel Industrie), le polytrap (Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls de Toshiba, par exemple), le carbonate de calcium précité, la carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (SILICA BEADS DE MAPRECOS), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

**[0105]** Les charges utilisées, en particulier les charges organiques de nature polymère, peuvent être réticulées ou non et contenir à l'intérieur des particules un ou plusieurs actifs cosmétiques, dermatologiques, hygiéniques ou pharmaceutiques pouvant être libérés après application de la composition.

**[0106]** Les pigments et les charges peuvent être ou non enrobés superficiellement, en particulier traités en surface par des silicones, des acides aminés, des dérivés fluorés ou toute autre substance favorisant la dispersion et la compatibilité du pigment dans la composition.

**[0107]** Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le DC Red 17, le DC Green 6, le β-carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le DC Yellow 11, le DC Violet 2, le DC orange 5, le jaune quinoléine. Ils peuvent représenter de 0,01 à 20 % du poids de la com-

position et mieux de 0,1 à 6 %.

**[0108]** Le copolymère de la composition de l'invention permet la formation d'un film sur la peau, les lèvres et/ou les muqueuses, formant un réseau piégeant les matières colorantes et/ou les actifs. Selon la quantité relative de matières colorantes, utilisées par rapport à la quantité de polymère stabilisé, utilisée, il est possible d'obtenir un film plus ou moins brillant.

**[0109]** Comme actifs cosmétiques, dermatologiques, hygiéniques ou pharmaceutiques utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer les huiles cosmétiques, les hydratants, vitamines, acides gras essentiels, sphingolipides, filtres solaires, les antioxydants, les antiacnés, les anti-inflammatoires, les agents bronzants (en l'absence de rayonnement UV), les agents dépigmentants, les agents matifiants et leurs mélanges. Parmi les agents hydratants, on peut citer le glycérol et le polyméthacrylate de glycérol, le hyaluronate de sodium et les esters de polyol ou de sucres. Ces actifs sont utilisés en quantité habituelle pour l'homme du métier et notamment à des concentrations de 0,001 à 20 % du poids total de la composition.

**[0110]** La composition selon l'invention peut, de plus, comprendre, selon le type d'application envisagée, les constituants classiquement utilisés dans les domaines considérés, qui sont présents en une quantité appropriée à la forme galénique souhaitée.

**[0111]** En particulier, elle peut comprendre, outre, la phase grasse liquide dans laquelle le polymère est stabilisé, des phases grasses additionnelles qui peuvent être choisies parmi les cires, les huiles, les gommes et/ou les corps gras pâteux, d'origine végétale, animale, minérale ou de synthèse, voire siliconé, et leurs mélanges.

**[0112]** Parmi les cires solides à température ambiante, susceptibles d'être présentes dans la composition selon l'invention, on peut citer les cires ayant en particulier un point de fusion supérieur à 45°C comme les cires hydrocarbonées telles que la cire d'abeilles, la cire de Carnauba, de Candellila, d'Ouricoury, du Japon, les cires de fibres de liège ou de canne à sucre, les cires de paraffine, de lignite, les cires microcristallines, la cire de lanoline, la cire de Montan, les ozokérites, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch, les huiles hydrogénées, les esters gras et les glycérides concrets à 25°C. On peut également utiliser des cires de silicone, parmi lesquelles on peut citer les alkyl, alcoxy et/ou esters de polyméthylsiloxane. Les cires peuvent se présenter sous forme de dispersions stables de particules colloïdales de cire telles qu'elles peuvent être préparées selon des méthodes connues, telles que celles de "Microemulsions Theory and Practice, L. M. Prince Ed., Academic press (1977, pages 21-32)". Comme cire liquide à température ambiante, on peut citer l'huile de Jojoba.

**[0113]** Les cires peuvent être présentes à raison de 0-50 % en poids dans la composition et mieux de 10 à 30 %.

**[0114]** La composition peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé dans de telles compositions, tel que des épaississants, des parfums, des conservateurs, des tensioactifs, des polymères liposolubles comme les polyalkylénes, notamment le polybutène, les polyacryliques et les polymères siliconés compatibles avec la phase grasse ainsi que les dérivés de polyvinylpyrrolidone. Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telles que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

**[0115]** Parmi les épaississants, on peut citer les bentonites, les silices traitées, les gommes de guar alkylées liposolubles, les polymères séquencés ou greffés comportant au moins une séquence soluble dans la composition et une séquence insoluble tel que, par exemple, les copolymères bi ou triséquencés polystyrène/copoly(éthylène-propylène) ou polystyrène/copoly(éthylène-butylène), les (polyvinyl)pyrrolidone hexadiène, les gommes de silicone et les silicones KSG.

**[0116]** Les gommes de silicone ont en général une masse molaire moyenne en nombre comprise entre 200.000 et 1.000.000. A titre d'exemple de gommes de silicone qui peuvent être utilisées seules ou sous forme de mélange dans un solvant, on peut citer les copolymères suivants :

- poly[(diméthylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)]
- poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)]
- poly[(diméthylsiloxane)/(phénylméthylsiloxane)]
- poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)];  
et les mélanges suivants :
- les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne et d'un polydiméthylsiloxane cyclique;
- les mélanges formés à partir d'une gomme de polydiméthyl siloxane et d'une silicone cyclique; et
- les mélanges de deux polydiméthylsiloxanes de viscosités différentes.

**[0117]** Les compositions selon l'invention peuvent en outre contenir des homopolymères et copolymères liposolubles et/ou dispersables dans la phase grasse, différents des copolymères d'oléfines à cristallisation contrôlée selon l'invention.

**[0118]** Parmi ces homopolymères et copolymères, on peut citer des polyoléfines telles que le polyéthylène, le polybutène et le polydécène; des copolymères d'esters et/ou amides (méth)acryliques; des copolymères d'esters vinyliques, par exemple des copolymères éthylène/acétate de vinyle; des homopolymères ou copolymères vinyliques ou (méth)acryliques portant un groupement silicone tels que par exemple des copolymères greffés

à squelette (méth)acrylique et greffons de silicone macromère; des copolymères à squelette ou séquences (méth)acrylique et à greffons ou séquences hydrocarbonés, par exemple polyisobutylène; des copolymères greffés ou séquencés à squelette ou séquence polyorganosiloxane et à greffons ou séquences (méth)acryliques et/ou vinyliques; des homopolymères ou copolymères fluorés ou perfluorés, par exemple des polyéthers perfluorés tels ceux commercialisés sous la dénomination FOMBLINS®, des homo ou copolymères (méth)acryliques perfluorés, des homo ou copolymères vinyliques fluorés, des homo ou copolymères d'oléfines fluorés et des poly(éther vinyliques) fluorés.

**[0119]** Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, les compositions selon l'invention peuvent être préparées de manière usuelle par l'homme du métier. Elle peuvent se présenter sous forme d'un produit coulé et par exemple sous la forme d'un stick ou bâton, ou sous la forme de coupelle utilisable par contact direct ou l'éponge. En particulier, elles trouvent une application en tant que fond de teint coulé, fard à joues ou à paupières coulé, rouge à lèvres, base ou baume de soin pour les lèvres, produit anti-cernes. Elles peuvent aussi se présenter sous forme d'une pâte souple, de viscosité dynamique à 25°C de l'ordre de 1 à 40 Pa.s ou encore de gel, de crème plus ou moins fluide. Elles peuvent alors constituer des fonds de teint ou des rouges à lèvres, des produits solaires ou de coloration de la peau.

**[0120]** De préférence, les compositions selon l'invention ont une viscosité dynamique  $n \geq 5$  Pa.s telle que mesurée à 25°C avec un rhéomètre à contrainte imposée HAAKE RS 75 en géométrie cône-plan (caractéristique du cône, 20 mm de diamètre, 1° d'angle et 40 µm de "gap").

**[0121]** Les compositions de l'invention sont avantageusement anhydres et peuvent contenir moins de 5% d'eau par rapport au poids total de la composition. Elles peuvent alors se présenter notamment sous forme de gel huileux, de liquide huileux ou huile, de pâte ou de stick. Ces formes galéniques sont préparées selon les méthodes usuelles des domaines considérés.

**[0122]** Les compositions selon l'invention peuvent également avantageusement se présenter sous forme d'émulsion eau-dans-huile, huile-dans-eau ou eau-dans-cire, dans lesquelles les copolymères d'oléfines selon l'invention sont utilisés pour remplacer tout ou partie des cires habituellement présentes dans ces émulsions. En particulier, la cire peut être constituée d'au moins un copolymère d'oléfines selon l'invention et d'au moins une huile, volatile ou non.

**[0123]** Les compositions peuvent être sous forme de dispersions vésiculaires contenant des lipides ioniques et/ou non ioniques.

**[0124]** Ces compositions à applications topique peuvent constituer notamment une composition cosmétique, dermatologique, hygiénique ou pharmaceutique de protection, de traitement ou de soin pour le visage, pour le cou, pour les mains ou pour le corps (par exem-

ple crème de soin anhydre, huile solaire, gel corporel), une composition de maquillage (par exemple gel de maquillage) ou une composition de bronzage artificiel.

[0125] Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent la présente invention.

**Exemple 1: préparation d'un stick rouge à lèvres.**

[0126] Choix du polymère :

Copolymère (éthylène/1-octène) avec 4,7% en mole d'octène, préparé par synthèse métallocène, et vendu par DOW CHEMICAL sous le nom d'ENGAGE® CGCT 8817-O (taux de cristallinité : 25%) et avec les caractéristiques données dans l'article de J. MINICK, J. of Appl. Polym. Sci, Vol. 58, 1371-84 (1995).

[0127] Composition de la formule :

- Polymère 14 g
- Lanoline 7 g
- Capric/caprylique triglycéride 13 g
- Huile de sésame 22 g
- Cyclopentadiméthylsiloxane 32 g
- Pigment (oxydes de fer) 12 g

[0128] On mélange à chaud tous les constituants, sauf la silicone volatile, en chauffant à 105°C pour dissoudre le polymère. Après homogénéisation et broyage des pigments, on rajoute alors la silicone volatile à 90°C et on coule le mélange dans un moule adéquat.

[0129] On obtient un stick de bonnes caractéristiques rhéologiques qui dépose après application sur les lèvres un film confortable.

**Exemple 2 : préparation d'un rouge à lèvres.**

[0130] Choix du polymère :

Copolymère (éthylène/1-octène) préparé par synthèse métallocène, et vendu par DOW CHEMICAL sous le nom d'ENGAGE® 8400 (taux de cristallinité 10-35%).

[0131] Composition de la formule :

- Polymère ENGAGE®8400 18 g
- Pigment (oxydes de fer) 6 g
- Isododécane 50 g
- Huile de Parleam 26 g

[0132] On mélange à chaud tous les constituants et on coule le mélange dans un moule adéquat.

[0133] On obtient un stick de bonnes caractéristiques rhéologiques qui dépose après application sur les lèvres un film confortable.

**Revendications**

1. Composition à application sur les matières kératiniques, comprenant une phase grasse liquide et une quantité efficace d'au moins un copolymère soluble ou dispersable dans la phase grasse liquide, caractérisée par le fait que le copolymère est choisi parmi les copolymères d'oléfines cristallins ayant un taux de cristallinité au plus égal à 50 %, de préférence compris entre 5 et 40%, et mieux compris entre 10 et 35%, bornes comprises.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le copolymère représente au moins 2% en poids, par rapport au poids total de la composition.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le copolymère a une masse molaire moyenne en poids  $\bar{M}_w$  telle que  $\bar{M}_w \geq 30\,000$ , de préférence  $\bar{M}_w \geq 40\,000$ .
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le copolymère a un indice de polymolécularité  $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \leq 3,5$ , de préférence  $\leq 2,5$ , où  $\bar{M}_n$  est la masse molaire moyenne en nombre.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère est un copolymère solide à la température ambiante.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'un produit coulé comprenant une phase grasse liquide cosmétique, dermatologique, hygiénique ou pharmaceutique et au moins une cire solide.
7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le copolymère est filmifiable.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide est volatile.
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en outre, au moins un actif choisi parmi les actifs cosmétiques, dermatologiques, hygiéniques ou pharmaceutiques et leurs mélanges.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend, de plus, au moins une matière colorante.
11. Composition selon l'une quelconque des revendi-

cations précédentes, caractérisée par le fait que le copolymère d'oléfines est choisi parmi :

(A) les copolymères d'  $\alpha$ -oléfines, les copolymères d'oléfines et de cyclooléfines, les copolymères d'  $\alpha$ -oléfines et de monomères à liaison(s) éthylénique(s) tels que les diènes ; et  
 (B) les copolymères d'  $\alpha$ -oléfines à motifs tactiques et atactiques.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les copolymères d'  $\alpha$ -oléfines sont choisis parmi les bipolymères d'éthylène ou de propylène et d'  $\alpha$ -oléfine en C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>, de préférence C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, et les terpolymères d'éthylène, de propylène et d'  $\alpha$ -oléfine en C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>, de préférence C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>.
13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que le l'  $\alpha$ -oléfine en C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> est choisie parmi le butène-1, le pentène-1, l'hexène-1, l'heptène-1, l'octène-1, le nonène-1, le décène-1, l'undécène-1, le dodécène-1, le 3,3,5-triméthylhexène-1, le 3-méthyl pentène-1, et le 4-méthylpentène-1.
14. Composition selon la revendication 12 ou 13, caractérisée par le fait que le pourcentage en mole d'  $\alpha$ -oléfine est au plus égal à 40%, de préférence égal ou inférieur à 30%.
15. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les copolymères d'oléfines sont choisis parmi les bipolymères d'éthylène ou de propylène avec le cyclobutène, le cyclohexène, le cyclooctadiène, le norbornène, le diméthano-octahydronaphtalène (DMON), l'éthyldénenorbornène, le vinylnorbornène et le 4-vinylcyclohexène et les terpolymères d'éthylène, de propylène et des cyclooléfines précédentes.
16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le copolymère d'oléfine et de cyclooléfine contient moins de 20% en mole de cyclooléfine.
17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que le copolymère d'  $\alpha$ -oléfine et de cyclooléfine est un copolymère éthylène/norbornène contenant moins de 18% en mole de norbornène.
18. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les copolymères d'  $\alpha$ -oléfine et de monomères à liaison(s) éthylénique(s) tels que les diènes sont choisis parmi les bipolymères éthylène/butadiène et éthylène/isoprène.
19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le bipolymère contient moins de

20% en mole de monomères à liaison(s) éthylénique(s).

- 5 20. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les copolymères d'  $\alpha$ -oléfines à motifs tactiques et atactiques sont choisis parmi les polypropylènes à motifs isotactiques et atactiques et les polypropylènes à motifs syndiotactiques et atactiques.
- 10 21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que le taux de motifs tactiques est inférieur à 30% en mole.
- 15 22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les copolymères d'oléfines sont obtenus par synthèse métallocène.
- 20 23. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la phase grasse liquide est constituée d'huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, carbonées, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange.
- 25 24. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la phase grasse liquide est choisie parmi l'huile de paraffine ou de vaseline, l'huile de vison, de tortue, de soja, le perhydrosquarène, l'huile d'amande douce, de calophyllum, de palme, de parléam, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, de colza, de tournesol, de coton, d'abricot, de ricin d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales ; des esters d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique ; les esters gras tels que le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononate d'isonylique, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le laurate de 2hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate ou le lactate de 2-octyldodécyle, le succinate de 2-diéthyl-hexyle, le malate de diisostéaryle, le triisostéarate de glycérine ou de diglycérine ; les acides gras supérieurs à au moins 12 atomes de carbone tels que l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhenique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ou l'acide isostéarique ; les alcools gras supérieurs à au moins 12 atomes de carbone tels que l'alcool stéaryle ou l'alcool oléique, l'alcool linoléique ou linolénique, l'alcool isostéarique ou l'octyl dodécanol ; les huiles siliconées telles que les PDMS éventuellement phénylés tels que les phényltriméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphénylsiloxanes, les phényltriméthylsiloxydiphénylsiloxanes, les diphenylmethyltriméthylsiloxydiphénylsiloxanes, les diphenylmethyltriméthylsiloxydiphénylsiloxanes, les phényltriméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphénylsiloxanes, les polyméthylphénylsiloxanes ou

éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, thiol et/ou amine ; les polysiloxanes modifiés par des acides gras, des alcools gras ou des polyoxyalkylénés, les silicones fluorées, les huiles perfluorées; les huiles volatiles telles que l'octaméthylcyclotérasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, l'hexadécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyloctyltrisiloxane ou les isoparaffines en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>, et notamment l'isododécane et l'isohexadécane.

25. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la phase grasse liquide est choisie dans le groupement comprenant :

- les composés liquides non aqueux ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur à 17 (MPa)<sup>1/2</sup>,
- ou les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur ou égal à 20 (MPa)<sup>1/2</sup>,
- ou leurs mélanges.

26. Composition selon l'une quelconques des revendications précédentes, dans laquelle la phase contient au moins une huile volatile à température ambiante.

27. Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant, en outre, au moins une phase grasse additionnelle choisie parmi les cires, les gommes et/ou les corps gras pâteux, d'origine végétale, animale, minérale, de synthèse, ou siliconé, et leurs mélanges.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un composé pulvérulent choisi parmi les charges, les pigments, les nacres et leurs mélanges.

29. Composition selon la revendication 28, caractérisée en ce que le composé pulvérulent et le copolymère sont présents dans un rapport pigments/copolymère inférieur à 1.

30. Composition selon la revendication 28 ou 29, caractérisée en ce que le composé pulvérulent représente 0,1 à 98% du poids total de la composition.

31. Composition selon la revendication 29, caractérisée en ce que le composé pulvérulent représente de 1 à 30% du poids total de la composition.

32. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère d'oléfines représente (en matière sèche) jusqu'à 60% du poids total de la composition.

33. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère d'oléfines représente (en matière sèche) de 12 à 60% du poids total de la composition.

34. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse liquide contient au moins une huile choisie parmi les isoparaffines en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> et les silicones linéaires ou cycliques ayant de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyles ayant de 1 à 10 atomes de carbone, et leurs mélanges.

35. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous forme d'un stick ou bâton, sous la forme d'une pâte souple, de viscosité dynamique à 25°C de l'ordre de 1 à 40 Pa.s ; sous forme de coupelle ; de gel huileux ; de liquide huileux ; de dispersion vésiculaire contenant des lipides ionique et/ou non ionique.

36. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 35, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une émulsion eau-dans-huile, huile-dans-eau ou eau-dans-cire, ladite cire pouvant être constituée par un mélange d'au moins un copolymère d'oléfines cristallin ayant un taux de cristallinité au plus égal à 50% et au moins une huile.

37. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 34, se présentant sous forme anhydre.

38. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'un produit de soin et/ou de maquillage de la peau et/ou des lèvres et/ou des cils.

39. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'un fond de teint coulé, d'un fard à joues ou à paupières coulé, d'un rouge à lèvres, d'une base ou baume de soin pour les lèvres, d'un produit anti-cernes, d'un mascara ou d'un maquillage du corps.

40. Utilisation dans ou pour la fabrication d'une composition à application sur une matière kératinique, d'au moins un copolymère d'oléfines cristallin ayant un taux de cristallinité au plus égal à 50%.

41. Utilisation dans ou pour la fabrication d'une composition cosmétique, d'au moins un copolymère d'oléfines cristallin ayant un taux de cristallinité au plus égal à 50%.

**42.** Utilisation selon la revendication 40 ou 41, caractérisé en ce que le copolymère d'oléfines cristallin est choisi parmi :

- (A) les copolymères d'  $\alpha$ -oléfines, les copolymères d'oléfines et de cyclooléfines, les copolymères d' $\alpha$ -oléfines et de diènes ; et
- (B) les copolymères d'  $\alpha$ -oléfines à motifs tactiques et atactiques.

10

**43.** Utilisation selon la revendication 42, caractérisé en ce que les copolymères sont choisis parmi les bipolymères d'éthylène ou de propylène et d' $\alpha$ -oléfines en C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>, de préférence C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, et les terpolymères d'éthylène, de propylène et d' $\alpha$ -oléfines en C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>, de préférence C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>.

15

**44.** Utilisation selon la revendication 43, caractérisé en ce que l' $\alpha$ -oléfine en C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> est choisie parmi le butène-1, le pentène-1, l'hexène-1, l'heptène-1, l'octène-1, le nonène-1, le décène-1, l'undécène-1, le dodécène-1, le 3,3,5-triméthylhexène-1, le 3-méthylpentène-1 et le 4méthylpentène-1 .

20

**45.** Utilisation selon la revendication 42, caractérisé en ce que les copolymères d'oléfine et de cyclooléfine sont choisis parmi les bipolymères d'éthylène ou de propylène avec le cyclobutène, le cyclohexène, le cyclooctadiène, le norbornène, le diméthane-octahydronaphtalène, l'éthylénenorbornéne, le vinyl-norbornène et le 4-vinylcyclohexène et les terpolymères d'éthylène, de propylène et des cyclooléfines précédentes.

30

**46.** Utilisation selon la revendication 42, caractérisé en ce que les copolymères d' $\alpha$ -oléfine et de diène sont choisis parmi les bipolymères éthylène/butadiène et éthylène/isoprène.

35

**47.** Utilisation selon la revendication 42, caractérisé en ce que les copolymères d' $\alpha$ -oléfines à motifs tactiques et atactiques sont choisis parmi les polypropylènes à motifs isotactiques et atactiques et les polypropylènes à motifs syndiotactiques et atactiques.

40

**48.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 40 à 47, caractérisé en ce que le copolymère d'oléfines est obtenu par synthèse métallocène.

45

50

55